

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-226796

(43)Date of publication of application : 14.08.2002

(51)Int.Cl.

C09J 7/02

C09J 4/00

C09J133/00

C09J163/00

H01L 21/301

(21)Application number : 2001-020301

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.2001

(72)Inventor : AICHI KATSUHIDE

HASEGAWA YUJI

SUGIURA MINORU

INADA TEIICHI

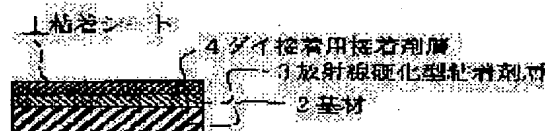
KAWAKAMI HIROYUKI

## (54) PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET FOR STICKING WAFER AND SEMICONDUCTOR DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a pressure-sensitive adhesive sheet for sticking a wafer which enables to do direct die-bonding and furnishes a semiconductor package with high reliability; and a semiconductor device which can be produced at a low cost and is excellent in temperature-cycle resistance and PCT(pressure cooker test) resistance.

**SOLUTION:** The adhesive sheet for sticking a wafer comprises a radiation-curable pressure-sensitive adhesive layer containing both an adhesive agent and a radiation-polymerizable oligomer and a die-sticking adhesive layer which are formed in this order on a base material, wherein the radiation-curable pressure-sensitive adhesive layer, if cured by radiation, has an elastic modulus of 0.1-10 MPa and the die-sticking adhesive layer has an elastic modulus of 10-2,000 MPa at 25° C and 3-50 MPa at 260° C. The semiconductor device has a structure that semiconductor element and a support member are stuck each other through the die-sticking adhesive layer of the adhesive sheet for sticking a wafer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-226796

(P2002-226796A)

(43)公開日 平成14年 8 月14日 (2002. 8. 14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース\*(参考)

C 0 9 J 7/02

C 0 9 J 7/02

Z 4 J 0 0 4

4/00

4/00

4 J 0 4 0

133/00

133/00

163/00

163/00

H 0 1 L 21/301

H 0 1 L 21/78

M

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 15 頁)

(21)出願番号

特願2001-20301(P2001-20301)

(22)出願日

平成13年 1 月29日 (2001. 1. 29)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

(72)発明者 愛知 且英

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(72)発明者 長谷川 雄二

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(72)発明者 杉浦 実

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

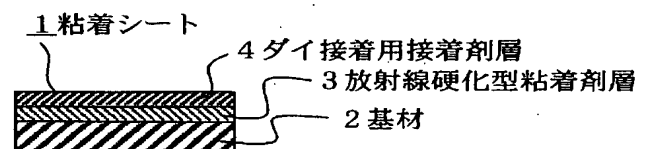
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ウェハ貼着用粘着シート及び半導体装置

(57)【要約】

【課題】 ダイレクトダイボンディングを可能にし、かつ半導体パッケージに高い信頼性を付与するウェハ貼着用粘着シート及び低コストで作製でき、さらに耐温度サイクル性及び耐 P C T 性に優れた半導体装置を提供する。

【解決手段】 基材面上に、粘着剤及び放射線重合性オリゴマーを含有してなる放射線硬化型粘着剤層と、ダイ接着用接着剤層とがこの順に形成されてなるウェハ貼着用粘着シートであって、上記放射線硬化型粘着剤層の放射線硬化後における弾性率が0. 1～1 0MPaであり、かつ上記ダイ接着用接着剤層の弾性率が、2 5℃で1 0～2 0 0 0MPa、2 6 0℃で3～5 0MPaであるウェハ貼着用粘着シート及びこのウェハ貼り付け用粘着シートのダイ接着用接着剤層を介して、半導体素子と支持部材とを接着した構造を有してなる半導体装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材面上に、粘着剤及び放射線重合性オリゴマーを含有してなる放射線硬化型粘着剤層と、ダイ接着用接着剤層とがこの順に形成されてなるウェハ貼着用粘着シートであって、上記放射線硬化型粘着剤層の放射線硬化後における弾性率が0.1～10MPaであり、かつ上記ダイ接着用接着剤層の弾性率が、25℃で10～2000MPa、260℃で3～50MPaであるウェハ貼着用粘着シート。

【請求項2】 放射線重合性オリゴマーの分散粒径が1～30μmである請求項1に記載のウェハ貼着用粘着シート。

【請求項3】 ダイ接着用接着剤層が、エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル共重合体、エポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂硬化促進剤を含有してなる請求項1又は2記載のウェハ貼着用粘着シート。

【請求項4】 ダイ接着用接着剤層が、コア材の両面に接着剤層が形成された三層構造を有してなる請求項1～3のいずれかに記載のウェハ貼着用粘着シート。

【請求項5】 ダイ接着用接着剤層中の残存溶媒量が5重量%以下である請求項1～4のいずれかに記載のウェハ貼着用粘着シート。

【請求項6】 ダイ接着用接着剤層が、(1)エポキシ樹脂及びその硬化剤100重量部、(2)原料としてグリシジル(メタ)アクリレート2～6重量%含有し、Tg(ガラス転移温度)が-10℃以上でかつ重量平均分子量が80万以上であるエポキシ基含有アクリル系共重合体100～300重量部、(3)硬化促進剤0.1～5重量部を含有してなる請求項1～5のいずれかに記載のウェハ貼付用粘着シート。

【請求項7】 ダイ接着用接着剤層が、(1)エポキシ樹脂及びその硬化剤100重量部、(2)エポキシ樹脂と相溶性がありかつ重量平均分子量が3万以上の樹脂10～40重量部、(3)原料としてグリシジル(メタ)アクリレート2～6重量%を含み、Tgが-10℃以上でかつ重量平均分子量が80万以上であるエポキシ基含有アクリル系共重合体100～300重量部、(4)硬化促進剤0.1～5重量部を含有してなる請求項1～5のいずれかに記載のウェハ貼付用粘着シート。

【請求項8】 ダイ接着用接着剤層が、(1)エポキシ樹脂及びフェノール樹脂100重量部、(2)フェノキシ樹脂10～40重量部、(3)原料としてグリシジル(メタ)アクリレート2～6重量%を含み、Tgが-10℃以上でかつ重量平均分子量が80万以上であるエポキシ基含有アクリル系共重合体100～300重量部、(4)硬化促進剤0.1～5重量部を含有してなる請求項1～5のいずれかに記載のウェハ貼付用粘着シート。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載のウェハ貼付用粘着シートのダイ接着用接着剤層を介して、半導体素子と支持部材とを接着した構造を有してなる半

導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はウェハ貼着用粘着シート及び半導体装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】シリコン、ガリウムヒ素等の半導体ウェハは、大径の状態で製造され、このウェハは素子小片(ICチップ)に切断分離(ダイシング)された後に次の工程であるマウント工程に移されている。この際、半導体ウェハは予め粘着シートに貼着された状態でダイシング、洗浄、乾燥、エキスパンディング、ピックアップの各工程が加えられた後、次工程のダイボンディング工程に移送される。

【0003】このような半導体ウェハのダイシング工程からピックアップ工程に至る工程で用いられる粘着シートとしては、ダイシング工程から乾燥工程まではウェハチップに対して十分な接着力を有しており、ピックアップ時にはウェハチップに粘着剤が付着せず、チップを傷付けないために弱い力でピックアップできる程度の接着力を有しているものが望まれている。

【0004】また、半導体素子と半導体用の支持基板との接合には、従来、ペースト状接着剤が主に使用されているが、近年の半導体素子の小型化・高密度化に伴い、使用される支持基板にも小型化・細密化が要求されるようになってきている。しかしながらペースト状接着剤では、半導体チップの端からはみ出したり、半導体チップが傾いて接着されたりする等して、ワイヤボンド時等に不具合をきたし、さらに接着剤層の膜厚の制御が困難、接着剤層からボイドが発生する等の問題があった。

【0005】このような問題点を解決するため、近年、フィルム状の接着剤が使用されるようになってきた。フィルム状接着剤は、主に個片貼付方式又はウェハ裏面貼付方式にて使用されている。

【0006】個片貼付方式はリール状の接着フィルムをカッティング又はパンチングによって個片に切り出した後、支持基板に接着する方法である。接着フィルム付きの支持基板にダイシング工程によって個片化された半導体素子を接合して半導体素子付きの支持基板が作製され、その後、ワイヤボンド工程、封止工程等を経て半導体装置が完成される。しかし、個片貼付方式は接着フィルムを切り出して支持基板に接着する、専用の組立装置の導入が必要であり、組立コストが銀ペーストを使用するのに比べて高くなる問題があった。

【0007】一方、ウェハ裏面貼付方式は半導体ウェハに接着フィルムをラミネートし、得られた接着フィルム付き半導体ウェハにダイシングテープを貼り合せた後、ダイシング工程によって個片化する。個片化された接着剤付きの半導体素子を支持基板に接合し、その後の工程を経て半導体装置が完成する。ウェハ裏面貼付方式は接

着剤付きの半導体素子を支持基板に接合するため、接着フィルムを個片化する装置が不用であり、従来のペースト状接着剤用の組立装置をそのまま使用、又は熱盤の付加等の一部改良することにより使用できるため組立コストが比較的安く抑えられるフィルム状接着剤を用いた組立方法として注目されている。

【0008】ウェハ裏面貼付方式の半導体素子の個片化は、フィルム状接着剤側にダイシングテープを貼り合わせた後、ダイシング工程にて行われる。その際用いられるダイシングテープには、大別して感圧型とUV型がある。感圧型は塩化ビニルやポリオレフィン系のベースフィルムに接着剤が塗布されたものである。

【0009】しかし、ウェハ裏面貼付方式の組立工程は、個片貼付方式よりは簡略な工程で接着できるものの、ダイシング工程までのフィルム貼付工程を半導体素子用接着剤とダイシングテープの貼付との2回行う必要があり、さらに効率のよい貼り付け方法が望まれている。

【0010】このような問題点を解決するために、ウェハ固定機能とダイ接着機能とを同時に兼ね備えたウェハ貼着用粘着シートが種々提案されている（たとえば、特開平2-32181号公報、特開平3-268345号公報、特公平3-4853号公報等参照）。

【0011】特開平2-32181号公報には、（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エポキシ樹脂、光重合性低分子化合物、熱活性型潜在性エポキシ樹脂硬化剤及び光重合開始剤よりなる組成物から形成される粘接着層と、基材とからなる粘接着テープが開示されている。この粘接着層は、ウェハダイシング時には、ウェハを固定する機能を有し、ダイシング終了後、エネルギー線を照射すると硬化し、基材との間の接着力が低下する。従って、チップのピックアップを行うと、粘接着層はチップとともに剥離する。粘接着層を伴ったICチップをリードフレームに載置し、加熱すると、粘接着層が接着力を発現し、ICチップとリードフレームとの接着が完了する。

【0012】特公平3-34853号公報には、剥離層が実質的に存在しない表面を有する重合体支持フィルムと、導電性接着剤とからなるダイシング用フィルムが教示されている。この導電性接着剤は、上記の粘接着層と略同等の機能を有する。

【0013】また特開平3-268345号公報には、支持基材上に設けられた加熱発泡粘着層の上に、ダイ接着用の接着剤層が設けられており、加熱により該接着剤層と加熱発泡粘着層とが剥離可能となる、半導体ウェハの分断時の支持機能を兼ね備えたダイ接着用シートが教示されている。

【0014】上記公報類に開示されているウェハ貼着用粘着シートは、いわゆるダイレクトダイボンディングを可能にし、ダイ接着用接着剤の塗布工程を省略できるようになる。

【0015】放射線硬化型粘着剤としては従来、光照射によって三次元網状化しうる、分子内に光重合性炭素-炭素二重結合を少なくとも2個以上有する低分子量放射線硬化性化合物からなる粘着剤が提案されている。粘着剤の硬化は、その粘着剤に含まれる放射線硬化性化合物を放射線照射によって硬化させ粘着剤に三次元網状化構造を与えて、その流動性を著しく低下させる原理に基づく。

【0016】しかしながら、上記の、基材面上に放射線硬化型粘着剤層とダイ接着用接着剤層とがこの順に形成されてなるウェハ貼着用粘着シートについて、特にこれを用いたエキスパンディング工程及びピックアップ工程において次のような問題点があった。

【0017】エキスパンディング工程とは、ダイシングされた素子小片（チップ）の間隔を広げ、チップのピックアップを容易にする工程である。上記のウェハ貼着用粘着シートを用いると、粘着剤層の硬化が相当進行し、粘着剤層がかなり硬くなる（10～100MPa）。このためシートの伸び率（拡張率）が小さくなり、所望のチップ間隔を得るのが困難であった。すなわち、隣接するチップとチップとの間隔が十分に得られず、ピックアップ工程における認識不良の原因となり、誤動作を起こすことがあった。また上記のような問題点があるため、用いることのできる基材が限定される場合もあった。

【0018】さらに最近では、リードフレームと封止樹脂を用いたQFP（クワッド・フラットパック・パッケージ）、SOP（スモール・アウトライン・パッケージ）等と呼ばれる従来のICパッケージに代わって、ソルダーレジストを施したプリント配線板と封止樹脂を用いたICパッケージが登場した。これらの新規パッケージは、プリント配線板の片側にボール状のはんだ等の金属をエリア状に配し、もう片側にICチップをワイヤーボンディングもしくはバンプ等で直接接続し、封止樹脂で封止した構造をしており、例えば、BGA（ボール・グリッド・アレイ）、CSP（チップ・スケール・パッケージ）等の呼び名で呼ばれている。これらのパッケージは、同一サイズのQFP等のパッケージよりも多ピンでさらに小型化が容易である。また実装においても、ボール状のはんだのセルフアライメント効果により低い不良率を実現し、急速にその導入が進められている。

【0019】これらのパッケージに用いられる絶縁性の接着剤としては、例えば、動的粘弾性装置で測定される25℃での弾性率が300MPa以上の液状のエポキシダイボンド材等が挙げられるが、これら液状ダイボンド材は、パッケージを基板に実装した後ののはんだボール接続部（2次側）の接続信頼性が悪く、耐温度サイクル信頼性に劣っているという問題があった。

【0020】これらの欠点を補うために開発されたフィルム状接着剤は、フレキシブルプリント配線板等で用いられており、アクリロニトリルブタジエンゴムを主成分

とする系が多く用いられている。プリント配線板関連材料としての検討では、吸湿後のんだ耐熱性を向上させたものとしては、特開昭60-243180号公報に示されるアクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソシアネート及び無機フィラーを含む接着剤があり、また特開昭61-138680号公報に示されるアクリル系樹脂、エポキシ樹脂、分子中にウレタン結合を有し両末端が第1級アミンである化合物及び無機フィラーを含む接着剤があるが、温度サイクルテストやPCT（プレッシャークッカーテスト）等の厳しい条件下での耐湿性試験（耐PCTテスト）を行った場合には、フィルム状接着剤層の劣化が大きく、特性としては不十分なものであった。

#### 【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、放射線照射により極端に硬化した粘着剤層に起因するエキスパンディング工程及びピックアップ工程における上記問題点を解決すると同時に、高い耐温度サイクル性及び耐PCT性を実現する事を目的としている。また本発明は、上記問題点を解決することにより、基材の材料マージンを

【0022】すなわち、請求項1記載の発明は、ダイレクトダイボンディングを可能にし、かつ半導体パッケージに高い信頼性を付与するウェハ貼着用粘着シートを提供するものである。請求項2記載の発明は、請求項1の発明の効果を奏し、さらにエキスパンディング性及びピックアップ性に優れたウェハ貼着用粘着シートを提供するものである。

【0023】請求項3記載の発明は、請求項1の発明の効果を奏し、さらにそのダイ接着用接着剤層が接着性に優れたウェハ貼着用粘着シートを提供するものである。請求項4記載の発明は、請求項1の発明の効果を奏し、さらにそのダイ接着用接着剤層が応力緩和性に優れたウェハ貼着用粘着シートを提供するものである。請求項5記載の発明は、請求項1の発明の効果を奏し、さらにそのダイ接着用接着剤層が耐はんだリフロー性に優れたウェハ貼着用粘着シートを提供するものである。

【0024】請求項6、7及び8記載の発明は、請求項1の発明の効果を奏し、さらにそのダイ接着用接着剤層が耐電食性及び耐PCT性に優れたウェハ貼着用粘着シートを提供するものである。請求項9記載の発明は、低コストで作製でき、さらに耐温度サイクル性及び耐PCT性に優れた半導体装置を提供するものである。

#### 【0025】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材面上に、粘着剤及び放射線重合性オリゴマーを含有してなる放射線硬化型粘着剤層と、ダイ接着用接着剤層とがこの順に形成されてなるウェハ貼着用粘着シートであって、上記放射線硬化型粘着剤層の放射線硬化後における弾性率が

弾性率が、25℃で10～2000MPa、260℃で3～50MPaであるウェハ貼着用粘着シートに関する。また本発明は、放射線重合性オリゴマーの分散粒径が1～30μmである上記ウェハ貼着用粘着シートに関する。

【0026】また本発明は、ダイ接着用接着剤層が、エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル共重合体、エポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂硬化促進剤を含有してなる上記ウェハ貼着用粘着シートに関する。また本発明は、ダイ接着用接着剤層が、コア材の両面に接着剤層が形成された三層構造を有してなる上記ウェハ貼着用粘着シートに関する。また本発明は、ダイ接着用接着剤層中の残存溶媒量が5重量%以下である上記ウェハ貼着用粘着シートに関する。

【0027】また本発明は、ダイ接着用接着剤層が、

(1) エポキシ樹脂及びその硬化剤100重量部、

(2) 原料としてグリシジル（メタ）アクリレート2～6重量%含有し、Tg（ガラス転移温度）が-10℃以上でかつ重量平均分子量が80万以上であるエポキシ基含有アクリル系共重合体100～300重量部、

(3) 硬化促進剤0.1～5重量部を含有してなる上記ウェハ貼付用粘着シートに関する。

【0028】また本発明は、ダイ接着用接着剤層が、

(1) エポキシ樹脂及びその硬化剤100重量部、

(2) エポキシ樹脂と相溶性がありかつ重量平均分子量が3万以上の樹脂10～40重量部、(3) 原料としてグリシジル（メタ）アクリレート2～6重量%を含み、Tgが-10℃以上でかつ重量平均分子量が80万以上であるエポキシ基含有アクリル系共重合体100～300重量部、(4) 硬化促進剤0.1～5重量部を含有してなる上記ウェハ貼付用粘着シートに関する。

【0029】また本発明は、ダイ接着用接着剤層が、

(1) エポキシ樹脂及びフェノール樹脂100重量部、

(2) フェノキシ樹脂10～40重量部、(3) 原料としてグリシジル（メタ）アクリレート2～6重量%を含み、Tgが-10℃以上でかつ重量平均分子量が80万以上であるエポキシ基含有アクリル系共重合体100～300重量部、(4) 硬化促進剤0.1～5重量部を含有してなる上記ウェハ貼付用粘着シートに関する。

【0030】また本発明は、上記ウェハ貼り付け用粘着シートのダイ接着用接着剤層を介して、半導体素子と支持部材とを接着した構造を有してなる半導体装置に関する。

#### 【発明の実施の形態】

【0031】図1は本発明のウェハ貼り付け用粘着シートの断面図である。本発明のウェハ貼り付け用粘着シート1は、基材2と、この面上に形成された放射線硬化型粘着剤層3と、放射線硬化型粘着剤層3上に形成されたダイ接着用接着剤層4とから構成されている。使用前にはこのダイ接着用接着剤層4を保護するため、図2に示すようにダイ接着用接着剤層4の上面に剥離性シート5

を仮粘着しておくこともできる。

【0032】以下、本発明で用いられる基材2、放射線硬化型粘着剤層3及びダイ接着用接着剤層4について順次説明する。

【0033】基材2としては、長さ方向及び幅方向に延伸性を有する合成樹脂フィルムを基材として用いることが好ましい。このような基材2としては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリウレタンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、エチレン酢酸ビニルフィルム、アイオノマー及びエチレン（メタ）アクリル酸共重合体フィルム等の樹脂フィルム、これら樹脂フィルムを加硫化等の方法によって架橋した架橋フィルム、これら樹脂フィルムの積層フィルムなどが挙げられる。基材2の膜厚としては、特に制限はないが、通常10～300 $\mu$ m程度であり、30～200 $\mu$ m程度が好ましい。

【0034】本発明の粘着シートは、後述するように、その使用の際に電子線（EB）や紫外線（UV）などの放射線照射が行なわれる。EB照射の場合には、上記基材2は透明である必要はないが、UV照射をして用いる場合には、透明又は光透過性がよいものである必要がある。

【0035】また、ダイシング工程の作業性を向上させる目的で、基材中に砥粒が分散されていてもよい。砥粒を基材中に含ませることによって、切断ブレードが基材中に切り込んできて、切断ブレードに粘着剤が付着したとしても、砥粒の研磨効果により目づまりを容易に除くことができる。

【0036】上記砥粒は、粒径が0.5～100 $\mu$ mのものが好ましく、1～50 $\mu$ mのものがより好ましい。また砥粒のモース硬度は6～10が好ましく、7～10がより好ましい。このような砥粒としては、例えば、グリーンカーボラダム、人造コランダム、オプティカルエメリー、ホワイトアラダム、炭化ホウ素、酸化クロム（III）、酸化セリウム、ダイヤモンドパウダー等が挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせで使用することができる。

【0037】上記砥粒は無色又は白色であることが好ましい。また基材中の砥粒の含有量は、0.5～70重量%が好ましく、5～50重量%がより好ましい。0.5重量%以下では上記の効果が得られない傾向があり、70重量%以上ではフィルムの延伸性が失われる傾向がある。このような砥粒は、切断ブレードをウェハのみならず基材2にまでも切り込むような深さで用いる場合に使用することが好ましい。

【0038】放射線硬化型粘着剤層3は、粘着剤と放射線重合性オリゴマーを含有してなる層である。この層の

膜厚は、所望する半導体装置の形状に応じて自由に選択できるが、通常、3～50 $\mu$ m程度であり、5～30 $\mu$ m程度がより好ましい。

【0039】また、本発明のウェハ貼り付け用粘着シートにおいて、放射線硬化型粘着剤層3の放射線硬化後における弾性率は、0.1～10MPaであるが、0.3～8MPaであることが好ましく、0.5～5MPaであることがより好ましい。放射線照射後の弾性率が0.1MPa未満であると粘着力が高すぎてピックアップ性が低くなり、10MPaを超えるとエキスパンド性が低下する。従って、上記の範囲であると、放射線硬化型粘着剤層3の粘着力はチップ体のピックアップを行える程度に粘着力が低下し、また十分なエキスパンディングを行える程度の弾性率が維持される。この結果、所望のチップ間距離が容易に得ることができるようになる。

【0040】上記弾性率を測定する方法としては、例えば、放射線硬化型粘着剤層3を80W/cmの高圧水銀灯下に置き、1秒間放射線を照射した後、これを円柱状に貼り合わせ、底面 $\phi$ 8mm、高さ5mmとした測定用サンプル作製し、これをレオメトリックス社製RDS-IIを用いて、23℃、500rad/秒で剪断法により測定する方法等が挙げられる。

【0041】放射線硬化型粘着剤層3を構成する粘着剤としては、アクリル系粘着剤が好ましい。より具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸エステル又はその誘導体を主たる構成単量体単位とする（メタ）アクリル酸エステル共重合体、又はこれら共重合体の混合物等が挙げられる。なお、本明細書において、（メタ）アクリル酸エステルのように記載した場合、メタアクリル酸エステル及びアクリル酸エステルの両方を示す。

【0042】上記（メタ）アクリル酸エステル共重合体としては、例えば、アルキル基の炭素数が1～15である（メタ）アクリル酸アルキルエステルから選択される少なくとも1種以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（a）と、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、酢酸ビニル、スチレン及び塩化ビニルからなる群より選択される少なくとも1種の酸基を有しない極性モノマー（b）と、アクリル酸、メタアクリル酸及びマレイン酸からなる群より選択される少なくとも1種の酸基を有するコモノマー（c）との共重合体等が挙げられる。

【0043】（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（a）と、酸基を有しない極性モノマー（b）と、酸基を有するコモノマー（c）との共重合比としては、重量比で、 $a/b/c = 35 \sim 99 / 1 \sim 60 / 0 \sim 5$ の範囲で配合することが好ましい。また、酸基を有するコモノマー（c）は使用しなくてもよく、その場合には、 $a/b = 70 \sim 95 / 5 \sim 30$ の範囲で配合するこ

とが好ましい。

【0044】モノマーとして、酸基を有しない極性モノマー（b）が60重量%を超えて共重合されると、放射線硬化型粘着剤層3は、完全相溶系となり、放射線硬化後における弾性率が10MPaを超えてしまい、十分なエキスパンド性、ピックアップ性が得られなくなる傾向がある。一方、酸基を有しない極性モノマー（b）が1重量%未満で共重合されると、放射線硬化型粘着剤層3は不均一な分散系となり、良好な粘着物性が得られなくなる傾向がある。

【0045】なお、酸基を有するモノマーとして（メタ）アクリル酸を用いる場合には、（メタ）アクリル酸の共重合量は5重量%以下であることが好ましい。酸基を有するモノマーとして（メタ）アクリル酸が5重量%を超えて共重合されると、放射線硬化型粘着剤層3は、完全相溶系となり十分なエキスパンド性、ピックアップ性が得られなくなる傾向がある。

【0046】またこれらのモノマーを共重合して得ることができる（メタ）アクリル酸エステル共重合体の重量平均分子量としては、 $2.0 \times 10^5 \sim 10.0 \times 10^5$ が好ましく、 $4.0 \times 10^5 \sim 8.0 \times 10^5$ がより好ましい。

【0047】放射線硬化型粘着剤層3を構成する放射線重合性オリゴマーの分子量としては、特に制限はないが、通常3000～30000程度であり、5000～10000程度が好ましい。

【0048】上記放射線重合性オリゴマーは、放射線硬化型粘着剤層3中に均一に分散していることが好ましい。その分散粒径としては、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。分散粒径とは、放射線硬化型粘着剤層3を、600倍の顕微鏡で観察して、顕微鏡内のスケールで分散しているオリゴマーの粒子径を実測することで決定される値である。また、均一に分散している状態（均一分散）とは、隣接する粒子間の距離が、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である状態をいう。

【0049】このような構造は、「海島構造」と呼ばれ、放射線を照射すると重合硬化する部分（島部）と、重合にあずからない部分（海部）とが均一に分散している状態である。従って、放射線照射を行うと、重合硬化した部分においては粘着力、弾性率ともに大幅に低下するが、重合硬化にあずからない部分においては粘着力、弾性率ともに維持される。この結果、全体としては、チップ体（ダイ接着用接着剤を伴う）のピックアップを行える程度に粘着力が低下し、また十分なエキスパンド性を行える程度の弾性率が維持される。

【0050】分散粒径が $30 \mu\text{m}$ を超えると、放射線硬化性粘着剤層3は、実質上、相分離し、放射線硬化前の粘着性も、放射線硬化後のピックアップ性も実現できなくなる傾向がある。また分散粒径が全て $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合は、放射線硬化性粘着剤層3は、実質上、完全相

溶系であり、放射線硬化後の弾性率が上昇し、エキスパンド性及びピックアップ性に劣ってしまう傾向がある。

【0051】上記放射線重合性オリゴマーとしては、例えば、ウレタンアクリレート系オリゴマー、エポキシ変性ウレタンアクリレートオリゴマー、エポシアクリレートオリゴマー等の分子内に炭素-炭素二重結合を少なくとも1個以上有する化合物などが挙げられ、中でも所望する目的に応じて種々の化合物を選択できる点でウレタンアクリレート系オリゴマーが好ましい。

【0052】上記ウレタンアクリレート系オリゴマーは、例えば、ポリエステル型又はポリエーテル等のポリオール化合物と、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン、4, 4'-ジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物とを反応させて得ることができる末端イソシアネートウレタンプレポリマーに、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート等のヒドロキシル基を有するアクリレート又はメタクリレートなどを反応させて得ることができる。

【0053】上記ウレタンアクリレート系オリゴマーの分子量としては特に制限はないが、3000～30000が好ましく、3000～10000がより好ましく、4000～8000が極めて好ましい。

【0054】本発明のウェハ貼り付け用粘着シートにおいて、放射線硬化型粘着剤層3中の粘着剤と放射線重合性オリゴマーとの配合比は、粘着剤100重量部に対して、放射線重合性オリゴマーが20～200重量部用いられることが好ましく、50～150重量部用いられることがより好ましい。

【0055】上記の配合比とすることで、放射線硬化型粘着剤層3とダイ接着用接着剤層4との間に大きな初期接着力が得られ、しかも放射線照射後には接着力は大きく低下し、容易にウェハチップとダイ接着用接着剤層4とを該粘着シートからピックアップすることができる。またある程度の弾性率が維持されるため、エキスパンド性工程において、所望のチップ間隔を得ることが容易になり、かつチップ体のズレ等も発生せず、ピックアップを安定して行えるようになる。

【0056】また、必要に応じて、放射線硬化型粘着剤層3中に反応性希釈剤を添加してもよい。反応性希釈剤としては、例えば、分子量が100～3000程度、好ましくは100～1500程度であり、分子内に炭素-炭素二重結合を少なくとも1個以上有する重合性化合物等が挙げられる。反応性希釈剤の使用量は、粘着剤成分



100重量部に対して0.1~50重量部が好ましく、0.1~30重量部がより好ましい。

【0057】上記の、分子内に炭素-炭素二重結合を少なくとも1個以上有する重合性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1,4-ブチレンジグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ポリエチレンジグリコールジアクリレート、市販のオリゴエステルアクリレート等が挙げられる。

【0058】また、光照射による重合硬化時間ならびに光線照射量を少なくする目的で、放射線硬化型粘着剤層3中に、さらに光反応開始剤を混入することができる。このような光反応開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジフェニルサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾビスイソブチロニトリル、ジベンジル、ジアセチル、 $\beta$ -クロールアンスラキノン等が挙げられる。光反応開始剤の使用量は、粘着剤100重量部に対して0.1~10重量部が好ましく、0.5~5重量部がより好ましい。

【0059】また、必要に応じて、放射線硬化型粘着剤層3中に、さらに放射線照射により着色する化合物を含有させることもできる。これにより、本発明の粘着シートは放射線の照射によって着色され、光センサー等によるウェハチップの検出精度が高まり、ウェハチップのピックアップ時に誤動作が生ずる可能性を極めて減らすことができる。また粘着シートに放射線が照射されたか否かが目視により直ちに判断できる効果もある。

【0060】放射線照射により着色する化合物としては、放射線の照射前には無色又は淡色であるが、放射線の照射により有色となる化合物が好ましく、具体的にはロイコ染料等が挙げられる。ロイコ染料としては、例えば、慣用のトリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系のロイコ染料が好ましい。より具体的には、例えば、3-[N-(p-トリルアミノ)]-7-アニリノフルオラン、3-[N-(p-トリル)-N-メチルアミノ]-7-アニリノフルオラン、3-[N-(p-トリル)-N-エチルアミノ]-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、クリスタルバイオレットラクトン、4,4',4"-トリスジメチルアミノトリフェニルメタノール、4,4',4"-トリスジメチルアミノトリフェニルメタン等が挙げられる。

【0061】上記の、放射線照射により着色する化合物

を用いる場合、顔色剤を併用することが好ましい。このような顔色剤としては、例えば、従来用いられているフェノールホルマリン樹脂の初期重合体、芳香族カルボン酸誘導体、活性白土等の電子受容体等が挙げられる。さらに、色調を変化させる場合は種々公知の発色剤を組み合わせ使用することができる。

【0062】このような放射線照射によって着色する化合物は、一旦有機溶媒などに溶解された後に接着剤層中に含ませてもよく、また微粉末状にして粘着剤層中に含ませてもよい。その使用量としては、粘着剤層中に0.01~10重量%含有されることが好ましく、0.5~5重量%含有されることがより好ましい。10重量%を超えると、粘着シートに照射される放射線がこの化合物に吸収されすぎて、粘着剤層の硬化が不十分となる傾向があり、0.01重量%未満であると、放射線照射時に粘着シートが十分に着色せず、ウェハチップのピックアップ時に誤動作が生じやすくなる傾向がある。

【0063】また、上記放射線硬化型粘着剤層3の重合硬化後のエキスパンドを容易にする目的で、さらにエキスパンディング剤を添加することもできる。このようなエキスパンディング剤としては、例えば、高級脂肪酸又はその誘導体、Si又はシロキサン構造を有する化合物、含フッ素化合物、エポキシ化合物、ポリオール化合物又はその誘導体、 $\beta$ -ジケトン化合物又はその誘導体、ホスファイト類等が挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0064】上記高級脂肪酸としては、例えば、ステアリン酸、ラウリン酸、リシノール酸、ナフテン酸、2-エチルヘキソイル酸、オレイン酸、リノール酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、イソステアリン酸、ヒドロキステアリン酸、ベヘン酸等が挙げられる。またこれらの誘導体としては、例えば、上記酸のエステル類や金属塩等が挙げられる。金属塩としては、例えば、Li、Mg、Ca、Sr、Ba、Cd、Zn、Pb、Sn、K、Na塩又は、上記金属を2種以上含む複合金属塩等が挙げられる。

【0065】上記Si又はシロキサン構造を有する化合物としては、例えば、シリコンオイル等が挙げられる。

【0066】上記エポキシ化合物としては、例えば、エポキシステアリン酸メチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシ化アマニ油脂肪酸ブチル、エポキシ化テトラヒドロナフタレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エポキシ化ブタジエン等が挙げられる。

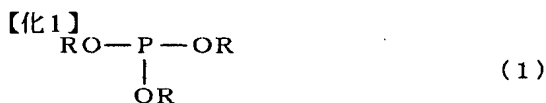
【0067】上記ポリオール化合物又はその誘導体としては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ポリエチレンジグリコール、ポリビニルアルコール等が挙げられ、上記化合物の含窒素、含硫黄化合物又は金

属錯体も用いることができる。

【0068】上記β-ジケト化合物又はこれらの誘導体としては、例えば、アセト酢酸エステル、デヒドロ酢酸、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、ステアロイルベンゾイルメタン、ジベンジルメタン等が挙げられ、これらの金属錯体であってもよい。

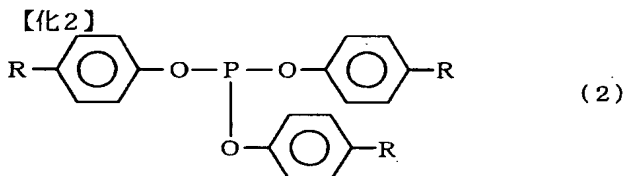
【0069】上記ホスファイト類としては、例えば、トリフェニルホスフィン、ジフェニル亜ホスフィン、酸フェニル、水添ビスフェノールAホスファイトポリマー及び下記一般式(1)及び(2)で表される化合物等が挙げられる。

【0070】



(式中、Rはアルキル基を示し、三つのRは互いに同一でも異なっているもよい)

【0071】



(式中、Rはアルキル基を示し、三つのRは互いに同一でも異なっているもよい)

【0072】これらのエキスパンディング剤の使用量は、粘着剤層3中に10重量%以下で含有されることが好ましく、5重量%以下で含有されることがより好ましい。下限は特に制限はないが、通常0.1重量%である。

【0073】また、エキスパンド時又はピックアップ時に発生する静電気を抑制し、チップの信頼性を向上させる目的で、放射線硬化型粘着剤層3に、さらに帯電防止剤を添加することもできる。帯電防止剤としては、例えば、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両イオン性の一般に公知の活性剤、カーボンブラック、銀、ニッケル、アンチモンドープスズ酸化物、スズドープインジウム酸化物等の粉体等が挙げられる。帯電防止剤は、放射線硬化型粘着剤層3中に0~50重量%含有されることが好ましく、0~30重量部含有されることがより好ましい。50重量部を超えるとエキスパンド性が低下する傾向がある。

【0074】また、放射線硬化型粘着剤層3の初期の接着力を任意の値に設定する目的で、イソシアナート系硬化剤を混合させることができる。イソシアナート系硬化剤としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシ

リレンジイソシアネート、1,4-キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、3-メチルジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2,4'-ジイソシアネート、リジンイソシアネート等の多価イソシアネート化合物等が挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせて使用することができる。イソシアナート系硬化剤の使用量は、粘着剤100重量部に対して50重量部以下が好ましく、20重量部以下がより好ましい。下限は特に制限はないが、通常0.1重量部である。

【0075】本発明のウェハ貼着用粘着シートのダイ接着用接着剤層4は、動的粘弾性測定装置で測定される25℃での弾性率が10~2000MPaであり、かつ260℃での弾性率が3~50MPaであることが特徴である。弾性率がこの範囲であることにより、室温での十分な固定力と高温時の熱応力の緩和効果が両立し、取り扱いの容易さに優れ、また耐温度サイクル性、耐PCT性にも優れ、結果として高信頼性の半導体装置を得ることができる。

【0076】上記ダイ接着用接着剤層4の膜厚は、特に制限はないが、通常3~100μm程度であり、10~60μm程度が好ましい。また、所望の膜厚を得るために、ダイ接着用接着層を、コア材の両面に接着剤層が形成された三層構造としてもよい。このような三層構造を形成する方法としては、例えば、コア材の片面に接着剤組成物を塗布、乾燥し、その後裏面にも同様に接着剤組成物を塗布、乾燥する方法等が挙げられる。

【0077】ダイ接着用接着剤層4は、耐はんだリフロー性を向上させる目的で、ダイ接着用接着剤層中に含まれる残存溶媒量を5重量%以下とすることが好ましく、3重量%以下とすることがより好ましく、1重量%以下とすることが極めて好ましい。残存溶媒量が5重量%を超えると、この接着剤層を用いて半導体素子と半導体支持基材とを接着した構造を有する部品をリフロー工程に曝したとき、残存溶媒が揮発し、リフロークラックが発生する等といった問題が起きやすくなる傾向がある。

【0078】上記ダイ接着用接着剤層4に含有される接着成分としては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリアミド、ポリエチレン、ポリスルホン等の熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、アクリル樹脂、ゴム系ポリマー、フッ素ゴム系ポリマー、フッ素樹脂等の接着剤などが挙げられ、使用する条件、目的等に応じて適宜選択することができる。また、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0079】上記のダイ接着用接着剤層4は、熱時接着

力、信頼性、耐久性等に優れる点で、以下に述べる

(A)～(D)のいずれかの樹脂組成を含有することが好ましい。なお、T<sub>g</sub>はガラス転移温度を示す。

【0080】(A)エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル共重合体、エポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂硬化促進剤。

【0081】(B) (1)エポキシ樹脂及びその硬化剤100重量部、(2)原料としてグリシジル(メタ)アクリレートを2～6重量%含有し、T<sub>g</sub>(ガラス転移温度)が-10℃以上でかつ重量平均分子量が80万以上であるエポキシ基含有アクリル系共重合体100～300重量部、(3)硬化促進剤0.1～5重量部。

【0082】(C) (1)エポキシ樹脂及びその硬化剤100重量部、(2)エポキシ樹脂と相溶性がありかつ重量平均分子量が3万以上の樹脂10～40重量部、

(3)原料としてグリシジル(メタ)アクリレート2～6重量%を含み、T<sub>g</sub>が-10℃以上でかつ重量平均分子量が80万以上であるエポキシ基含有アクリル系共重合体100～300重量部、(4)硬化促進剤0.1～5重量部。

【0083】(D) (1)エポキシ樹脂及びフェノール樹脂100重量部、(2)フェノキシ樹脂10～40重量部、(3)原料としてグリシジル(メタ)アクリレート2～6重量%を含み、T<sub>g</sub>が-10℃以上でかつ重量平均分子量が80万以上であるエポキシ基含有アクリル系共重合体100～300重量部、(4)硬化促進剤0.1～5重量部。

【0084】上記(A)～(D)の樹脂組成におけるエポキシ樹脂としては、硬化して接着作用を呈するものであれば特に制限はなく、通常、二官能以上で、分子量が5000以下、好ましくは3000以下のエポキシ樹脂が使用される。特に、エポキシ樹脂として分子量が500以下のビスフェノールA型又はビスフェノールF型液状樹脂を用いると、ダイボンド工程における接着剤層の流動性を向上することができる点で好ましい。

【0085】上記分子量が500以下のビスフェノールA型又はビスフェノールF型液状樹脂としては、例えば、油化シェルエポキシ(株)製のエピコート807、エピコート827、エピコート828、ダウケミカル日本(株)製のD.E.R.330、D.E.R.331、D.E.R.361、東都化成(株)製のYD128、YDF170等が挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0086】また、ダイ接着用接着剤層4のT<sub>g</sub>を高くする目的で、エポキシ樹脂として多官能エポキシ樹脂を用いることもできる。多官能エポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。フェノールノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、日本化薬(株)製のEPPN-201等が挙げられ、クレゾールノボラ

ック型エポキシ樹脂は、例えば、住友化学工業(株)製のESC N-001、ESC N-195、日本化薬(株)製のEOCN1012、EOCN1025、EOCN1027等が挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0087】また、エポキシ樹脂として、ブロム化エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(例えば住友化学工業(株)製のESB-400)、ブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂(例えば日本化薬(株)製のBREN-105、BREN-S)等も使用することができる。

【0088】エポキシ樹脂の硬化剤としては、エポキシ樹脂を硬化することができるものであれば特に制限はなく、例えば、アミン、ポリアミド、酸無水物、ポリスルフィッド、三フッ化ホウ素等の化合物、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のフェノール性水酸基を1分子中に2個以上有する化合物、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等のノボラック樹脂などが挙げられる。

【0089】中でも、吸湿時の耐電食性に優れる点でフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等のノボラック樹脂が好ましい。このような硬化剤としては、例えば、大日本インキ化学工業(株)製のフェノライトLF2882、フェノライトLF2822、フェノライトTD-2090、フェノライトTD-2149、フェノライトVH4150、フェノライトVH4170等の硬化剤、帝人化成(株)製ファイヤーガードFG-2000等のプロモ化フェノール化合物であるテトラプロモビスフェノールAなどが挙げられる。

【0090】上記エポキシ樹脂及びその硬化剤に加えて、硬化促進剤を併用することが好ましい。硬化促進剤としては、エポキシ樹脂を硬化させるものであれば特に制限はなく、例えば、イミダゾール類、ジシアンジアミド誘導体、ジカルボン酸ジヒドラジド、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等が挙げられ、中でもイミダゾール類が好ましい。

【0091】イミダゾール類としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート等が挙げられる。イミダゾール類としては、例えば、四国化成工業(株)製の2E4MZ、2PZ-CN、2PZ-CNS等が挙げられる。

【0092】ダイ接着用接着剤層4の組成(C)における、エポキシ樹脂と相溶性がありかつ重量平均分子量が3万以上の高分子量樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、高分子量エポキシ樹脂、極性の大きい官能基含有

ゴム、極性の大きい官能基含有反応性ゴム等が挙げられる。重量平均分子量が3万未満であると、Bステージにおける接着剤のタック性の低減や硬化時の可撓性を向上等の効果が得られない傾向がある。

【0093】上記フェノキシ樹脂としては、例えば、東都化成(株)製のフェノートYP-40、フェノートYP-50、フェノートYP-60等が挙げられる。

【0094】また、上記高分子量エポキシ樹脂としては、例えば、分子量が3万～8万の高分子量エポキシ樹脂、さらには、分子量が8万を超える超高分子量エポキシ樹脂(特公平7-59617号、特公平7-59618号、特公平7-59619号、特公平7-59620号、特公平7-64911号、特公平7-68327号公報参照)等が挙げられる。

【0095】また、上記極性の大きい官能基含有反応性ゴムとしては、例えば、アクリルゴムにカルボキシル基のような極性が大きい官能基を付加したゴム等が挙げられ、具体的には、例えば、帝国化学産業(株)製の商品名HTR-860P等が挙げられる。ここで、エポキシ樹脂と相溶性があるとは、硬化後にエポキシ樹脂と分離して二つ以上の相に分かれることなく、均質混和物を形成できる性質をいう。

【0096】上記エポキシ樹脂と相溶性がありかつ重量平均分子量が3万以上の高分子量樹脂の添加量は、エポキシ樹脂100重量部に対して10～40重量部が好ましい。10重量部未満であると、エポキシ樹脂を主成分とする相(以下エポキシ樹脂相という)の可撓性が不足する、タック性が低減する、クラック等の発生により絶縁性が低下する等の問題が起こる傾向があり、40重量部を超えると、エポキシ樹脂相のTgが低下する傾向がある。

【0097】ダイ接着用接着剤層の組成(B)、(C)及び(D)における、原料としてグリシジル(メタ)アクリレート2～6重量%を含み、Tgが-10℃以上でかつ重量平均分子量が80万以上であるエポキシ基含有アクリル系共重合体としては、例えば、商品名HTR-860P-3(帝国化学産業(株)製)等が挙げられる。

【0098】また、グリシジル(メタ)アクリレートの量は、2～6重量%の共重合体比とすることが好ましい。2重量%未満であると、接着力が低下する傾向があり、6重量%を超えると、ゴムのゲル化が起こりやすい傾向がある。残部はエチル(メタ)アクリレートやブチル(メタ)アクリレート又は両者の混合物を用いることができ、その混合比率は、共重合体のTgを考慮して決定することが好ましい。

【0099】Tgは-10℃以上が好ましく、上限は特に制限はないが、通常300℃である。Tgが-10℃未満であるとBステージ状態での接着フィルムのタック性が大きくなり、取り扱い性が悪化する傾向がある。また、上記官能基モノマーを重合する方法としては、例えば、パール重合、溶液重合等が挙げられる。

【0100】上記樹脂組成におけるエポキシ基含有アクリル系共重合体の重量平均分子量は、80万以上であることが好ましい。重量平均分子量が80万未満であると、シート状、フィルム状での強度や可撓性が低下する傾向があり、さらにタック性が増加しない傾向がある。

【0101】上記エポキシ基含有アクリル系共重合体の使用量は、エポキシ樹脂及びその硬化剤100重量部に対して、100重量部～300重量部が好ましい。100重量部未満であると、フィルムの強度の低下やタック性が大きくなる傾向があり、300重量部を超えると、高温での取り扱い性の低下する傾向がある。

【0102】ダイ接着用接着剤層4には、異種材料間の界面結合をよくするために、さらにカップリング剤を添加することができる。このようなカップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられ、中でもシランカップリング剤が好ましい。

【0103】シランカップリング剤としては、例えば、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0104】上記シランカップリング剤は、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとしてNUC A-187、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランとしてNUC A-189、γ-アミノプロピルトリエトキシシランとしてNUC A-1100、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシランとしてNUC A-1160、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランとしてNUC A-1120という商品名で、いずれも日本ユニカー(株)から市販されており、好適に使用することができる。カップリング剤の使用量は、添加による効果や耐熱性及びコストの点から、エポキシ樹脂及びその硬化剤100重量部に対し0.1～10重量部が好ましい。

【0105】さらに、ダイ接着用接着剤層4には、導電性の付与を目的として、金、銀、銅、ニッケル、アルミニウム、ステンレス、カーボン、セラミック、又はニッケル、アルミニウム等を銀で被覆したものなどの導電性フィラーを添加することもできる。また熱伝導性の付与を目的として、金、銀、銅、ニッケル、アルミニウム、ステンレス、シリコン、ゲルマニウム等の金属材料やそれらの合金などの熱伝導性物質をフィラーとして添加することもできる。また接着性を向上させるために有機フィラーを添加することもできる。

【0106】また、粘接着層の硬化収縮を抑制し、密着性、硬度などの特性を向上させる目的で、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、球状シ

リカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、マイカ等の無機フィラーを添加することもできる。

【0107】これらのフィラーは、単独で又は二種類を組み合わせ使用することができ、所望する効果に応じて任意に選択することができる。その使用量は、ダイ接着用接着剤100重量部に対して、10～400重量部が好ましい。

【0108】以上、説明したような構成のウェハ貼着用粘着シートに放射線を照射すると、放射線照射後には粘着力が大きく低下し、容易にウェハチップを該粘着シートからピックアップすることができる。またある程度の弾性率が維持されるため、エキスパンディング工程において、所望のチップ間隔を得ることが容易になり、かつチップ体のズレ等も発生せず、ピックアップを安定して行えるようになる。

【0109】以下本発明のウェハ貼り付け用粘着シートの使用方法について図面を用いて説明する。図1は本発明の接着シートの断面模式図である。図2に示すように、ウェハ貼り付け用粘着シート1の上面に剥離性シート5が設けられている場合には、剥離性シート5を除去し、次いで粘着シート1のダイ接着用接着剤層4を上向きにして載置し、図3に示すようにして、このダイ接着用接着剤層4の上面にダイシング加工すべき半導体ウェハAを、室温又は加熱下で貼着する。

【0110】次に、半導体ウェハAを、ダイシングソー等を用いてダイシングすると、図4に示すように、複数個のウェハチップA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、・・・A<sub>4</sub>がダイ接着用接着剤層4上に保持された状態で得ることができ、このまま洗浄、乾燥等の諸工程が加えられる。この時点における放射線硬化型粘着剤層3とダイ接着用接着剤層4との粘着力は、1～1000g/25mm程度が好ましく、1～500g/25mm程度がより好ましい。他方、ダイ接着用接着剤4とウェハチップA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、・・・A<sub>4</sub>との粘着力は、50～2000g/25mm程度が好ましく、100～1000g/25mm程度がより好ましい。粘着力が上記の関係であれば、ウェハチップA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、・・・A<sub>4</sub>とウェハ貼着用粘着シート1とは一体化しており、上記の諸工程中に、ウェハチップが脱落することはない。

【0111】次に、図5に示すように、紫外線(UV)、電子線(EB)等の放射線Bを粘着シート1の基材2側から放射線硬化型粘着剤層3に照射し、放射線硬化型粘着剤層3中に含まれる放射線重合性オリゴマーを重合硬化せしめる。放射線照射量は、20～500mW/cm<sup>2</sup>程度が好ましく、照射時間は0.1～150秒程度が好ましい。

【0112】この結果、放射線硬化型粘着剤層3とダイ接着用接着剤層4との間の粘着力は、チップをピックアップできる程度に減少し、かつ放射線硬化型粘着剤層4自体がある程度の弾性率が維持するため、図6に示すよ

うに、接着シートをエキスパンドすることより、容易に所望のチップ間隔を得ることができる。放射線照射後における放射線硬化型粘着剤層3とダイ接着用接着剤層4との粘着力は、1～500g/25mmが好ましく、1～100g/25mmがより好ましい。他方、ダイ接着用接着剤4とウェハチップとの粘着力は、50～4000g/25mmが好ましく、100～3000g/25mmがより好ましい。

【0113】粘着シート1への放射線照射は、基材2の放射線硬化型粘着剤層3が設けられていない面から行う。従って、前述のように、放射線として紫外線を用いる場合には基材2は光透過性であることが必要であるが、放射線として電子線を用いる場合には基材2は必ずしも光透過性である必要はない。

【0114】エキスパンディング工程の後、図7に示すように、基材2の下面から突き上げ針杆6によりピックアップすべきウェハチップA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>・・・A<sub>4</sub>を突き上げ、このウェハチップA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>・・・A<sub>4</sub>を、例えば、図8に示すように、吸引コレット7によりピックアップする。ウェハチップA<sub>1</sub>とダイ接着用接着剤層4との間の粘着力は、ダイ接着用接着剤層4と放射線硬化型粘着剤層3との間の粘着力よりも大きいので、ウェハチップA<sub>1</sub>のピックアップを行うと、ダイ接着用接着剤層4はウェハチップA<sub>1</sub>の下面に付着した状態で剥離する。

【0115】次いでウェハチップを、図9に示すように、ダイ接着用接着剤4を介してリードフレーム8に載置し、加熱圧着した後、加熱硬化させる。加熱によりダイ接着用接着剤は再び粘着力を発現し、ウェハチップとリードフレームとの接着が完了する。上記加熱圧着条件は、用いるダイ接着用接着剤の特性、厚み等に依存するが、通常80～300℃、0.01～300秒間である。また、加熱硬化の際の加熱温度は通常100～300℃であり、150～250℃程度が好ましい。加熱時間は、通常0.5～120分間であり、1～30分間程度が好ましい。

【0116】このようにしてウェハチップA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>・・・A<sub>4</sub>のピックアップを行うと、十分なチップ間隔が得られているので容易にウェハチップをピックアップすることができ、しかも放射線硬化型粘着剤の粘着力は十分に低下しているので、放射線硬化型粘着剤による汚染のない良好な品質のウェハチップが得ることができる。また、ダイ接着用接着剤を塗布する工程が省略されるため、プロセス上も極めて有利である。

【0117】図10には上記の放射線照射方法の変形例を示す。この場合には、突き上げ針杆6の内部を中空とし、その中空部に放射線発生源9を設けて放射線照射とピックアップとを同時に行えるようにしており、このようにすると装置を簡略化できると同時にピックアップ操作時間を短縮することができる。

【0118】以上説明してきたように、本発明に係るウ

エハ貼着用粘着シートによれば、放射線照射後には、放射線硬化型粘着剤層の粘着力が大きく低下し、容易にウェハチップとダイ接着用接着剤とを該粘着シートからピックアップすることができる。またある程度の弾性率が維持されるため、エキスパンディング工程において、所望のチップ間隔を得ることが容易になり、かつチップ体のズレ等も発生せず、ピックアップを安定して行えるようになる。しかもチップをリードフレームに接着する際に、ダイ接着用接着剤をチップ裏面に塗布する工程を省略できるため、プロセス上も極めて有利である。

#### 【0119】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0120】なお、以下の実施例及び比較例において、「弾性率」、「分散粒径」、「整列性（エキスパンド時）」及び「整列性（ピックアップ時）」は次のようにして評価した。

【0121】「弾性率」実施例及び比較例によって得ることができる放射線硬化型粘着剤を80W/cmの高圧水銀灯下に置き、1秒間放射線を照射する。これを円柱状に貼り合わせ、底面φ8mm、高さ5mmとし、これを粘弾性測定用サンプルとした。放射線硬化後の試料の弾性率は、レオメトリックス社製RDS-IIを用いて剪断法により測定した。測定条件は、23℃、500rad/秒である。

【0122】「分散粒径」実施例及び比較例によって得ることができる粘着シートの粘着剤層を80W/cmの高圧水銀灯下に置き、1秒間放射線を照射し、硬化後の粘着剤層表面を600倍の顕微鏡で観察して、顕微鏡内のスケールにて硬化部分の粒径を実測することで分散粒径を決定した。

【0123】「整列性（エキスパンド時）」シリコンウェハに実施例及び比較例によって得ることができる粘着シートを貼付した後、10mm×10mmにダイシングし、その後、粘着剤層に紫外線を空冷式高圧水銀灯（80W/cm、照射距離10cm）により照射した。次にエキスパンディング治具（（株）ヒューグル製 HS-1010）にて10mmエキスパンドし、ピックアップ力、チップ間隔

表

を測定し、同時にチップの配列を目視により判定した。

【0124】「整列性（ピックアップ時）」上記の操作の後、ダイボンダー装置（新川（株）製 PA-10）によって、100個のサンプルについてピックアップ試験を行い、ピックアップできた数で評価した。

#### 【0125】実施例1

《放射線硬化型粘着剤フィルムの作製》アクリル系粘着剤（アクリル系共重合体、ブチルメタアクリレート：2-ヒドロキシエチルメタアクリレート：メタアクリル酸ジメチルアミノエステル＝80：10：10）100重量部、重量平均分子量約8000のウレタンアクリレート系オリゴマー100重量部、硬化剤（2，6-トリレンジイソシアナート）5重量部、UV硬化開始剤（ベンゾフェノン）4重量部を混合して放射線硬化型粘着剤を調製した。厚さ80μmの基材フィルム（エチレン・メタクリル酸共重合体フィルム）上に、上記の放射線硬化型粘着剤を、粘着剤層の厚さが10μmとなるように塗布、続いて乾燥し、放射線硬化型粘着剤フィルムを作製した。このフィルムから基材フィルムを剥離し、得られた放射線硬化型粘着剤層を弾性率測定サンプルに供した。

【0126】《ウェハ貼着用粘着シートの作製》さらにその上にダイ接着用接着剤（実施例2に後述する接着フィルム）を室温でラミネートしてウェハ貼着用粘着シートを作製した。（得られたウェハ貼着用粘着シートを用いて、「分散粒径」、「整列性（エキスパンド時）」及び「整列性（ピックアップ時）」の評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0127】比較例1

実施例1において、アクリル系粘着剤として、ブチルアクリレート・アクリル酸共重合体（ブチルアクリレート：アクリル酸（モル比）＝90：10）を用い、分子量約2000のウレタンアクリレート系オリゴマーを用いた以外は、実施例1と同様に放射線硬化型粘着剤フィルム及びウェハ貼着用粘着シートを作製し、各評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0128】

#### 【表1】

1

評価試験	(単位)	実施例1	比較例1
貯蔵弾性率	(MPa)	2	250
分散粒系	(μm)	3～10	相溶系
ピックアップ力	(g/10mm <sup>2</sup> )	100	1000
整列性(ダイシング時)	チップ間隔(μm)	400	130
	目視判定	均一	不均一
ピックアップ時整列性	(ピックアップ個数)	100	0

## 【0129】実施例2

エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂  
(エポキシ当量200、油化シェルエポキシ株式会社製の  
のエピコート828を使用) 45重量部、クレゾールノ  
ボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量220、住友化  
学工業株式会社製のESCNO01を使用) 15重量  
部、エポキシ樹脂の硬化剤としてフェノールノボラック  
樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製のプライオーフ  
ェンLF2882を使用) 40重量部、エポキシ樹脂と  
相溶性がありかつ重量平均分子量が3万以上の高分子量  
樹脂としてフェノキシ樹脂(分子量5万、東都化成株式  
会社製のフェノトートYP-50を使用) 15重量部、  
エポキシ基含有アクリルゴムとしてエポキシ基含有アク  
リルゴム(分子量100万、帝国化学産業株式会社製の  
HTR-860P-3を使用) 150重量部、硬化促進  
剤として硬化促進剤1-シアノエチル-2-フェニルイ  
ミダゾール(キュアゾール2PZ-CN) 0.5重量  
部、シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロ  
ピルトリメトキシシラン(日本ユニカー株式会社製のN  
UC A-187を使用) 0.7重量部からなる組成物  
に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、真空脱気  
した。得られたワニスを、支持部材上に塗布し、140  
℃で5分間加熱乾燥して、Bステージ状態の塗膜を形成  
し、厚み30μmの接着フィルムを作製した。

【0130】なお接着剤硬化物の貯蔵弾性率を動的粘弾  
性測定装置(レオロジ製、DVE-V4)を用いて測定  
(サンプルサイズ 長さ20mm、幅4mm、膜厚80μ  
m、昇温速度5℃/分、引張りモード 自動静荷重)し  
た結果、25℃で360MPa、260℃で4MPaであっ  
た。

【0131】<実施例3>実施例2で用いたフェノキシ  
樹脂を、カルボキシ基含有アクリロニトリルブタジエ  
ンゴム(分子量40万、日本合成ゴム株式会社製のPN  
R-1を使用)に変更したほか、実施例2と同様にして  
接着フィルムを作製した。なお接着剤硬化物の貯蔵弾性  
率を動的粘弾性測定装置を用いて測定した結果、25℃  
で300MPa、260℃で3MPaであった。

【0132】<実施例4>実施例2の接着剤ワニスの接  
着剤固形分100体積部に対してシリカを10体積部添  
加し、ビーズミルで60分間混練したワニスをを用いて実  
施例2と同様にして接着フィルムを作製した。なお接着  
剤硬化物の貯蔵弾性率を動的粘弾性測定装置を用いて測  
定した結果、25℃で1,500MPa、260℃で10M  
Paであった。

【0133】<比較例2>実施例4のエポキシ基含有ア  
クリルゴムの150重量部をフェノキシ樹脂に変更(フ  
ェノキシ樹脂160重量部)した他、実施例2と同様に

して接着フィルムを作製した。なお貯蔵弾性率は、25  
℃で3,400MPa、260℃で3MPaであった。

【0134】<比較例3>実施例2のエポキシ基含有ア  
クリルゴムをアクリロニトリルブタジエンゴムに変更し  
た他は、実施例2と同様にして接着フィルムを作製し  
た。また貯蔵弾性率は、25℃で500MPa、260℃  
で2MPaであった。

## 【0135】粘着シートの評価

実施例1で述べた放射線硬化型粘着剤及びウェハ貼着用  
粘着シートの作製方法を用いて、実施例2~4及び比較  
例2~3で作成した接着剤フィルムの層を有するウェハ  
貼付用粘着シートを作製した。このウェハ貼り付け用粘  
着シートの接着剤層側にシリコンウェハを100℃、1  
Kgで熱圧着した後、接着材層までを10mm×10mmにダ  
イシングし、その後、基材フィルム面から高圧水銀灯を  
用いて紫外線を500mJ/cm<sup>2</sup>照射した。接着剤層を付着  
した半導体チップを粘着シートの基材よりピックアップ  
し、ポリイミドフィルムを基材に用いたフレキシブルプ  
リント配線板に、180℃5秒の条件でマウントして半  
導体装置を作製した。この半導体装置について下記の評  
価を行った。

【0136】「耐リフロックラック性の評価」サンプル  
表面の最高温度が240℃でこの温度を20秒間保持す  
るように温度設定したIR(赤外線)リフロー炉にサン  
プルを通し、室温で放置することにより冷却する処理を  
2回繰り返したサンプル中のクラックを観察し、クラッ  
クの発生していないものを良好とし、発生していたもの  
を不良とした。

【0137】「温度サイクル試験」サンプルを-55℃  
雰囲気30分間放置し、その後125℃の雰囲気30分間  
放置する工程を1サイクルとして、破壊が起きる  
までのサイクル数を示した。

【0138】「耐電食性」FR-4基板にライン/ス  
ペース=75/75μmのくし形パターンを形成し、この  
上に接着フィルムを貼り合せたサンプルを作製し、85  
℃/85%RH/DC6V印加の条件下で1,000時  
間後の絶縁抵抗値を測定した。絶縁抵抗値が10Ω以上  
を示したものを良好とし、10Ω未満であったものを不  
良とした。

【0139】「耐PCT性」半導体装置サンプルをプレ  
ッシャークッカーテスト中で96時間処理(PCT処  
理)後接着フィルムの剥離及び変色を観察した。接着フ  
ィルムの剥離及び変色の認められなかったものを良好と  
し、剥離のあったもの又は変色のあったものを不良と  
した。評価の結果を結果を表2に示す。

## 【0140】

## 【表2】

表 2

		実施例2	実施例3	実施例4	比較例2	比較例3
取 扱 性		良 好	良 好	良 好	良 好	良 好
耐リフロックラック性		良 好	良 好	良 好	不 良	良 好
耐温度サイクルテスト性 (サイクル)		3000<	3000<	3000<	500	1500
耐 電 食 性		良 好	良 好	良 好	良 好	不 良
耐 P C T 性		良 好	良 好	良 好	不 良	不 良
接着剤層の 貯蔵弾性率 (MPa)	25℃	360	300	360	3400	500
	260℃	4	3	4	3	2

【0141】実施例2、3及び4は、いずれも、エポキシ樹脂及びその硬化剤、エポキシ樹脂と相溶性の高分子量樹脂、エポキシ基含有アクリル系共重合体、硬化促進剤をともに含む接着剤であり、本発明で規定した25℃及び260℃での貯蔵弾性率を示している。これらは、耐リフロックラック性、温度サイクル試験、耐PCT性が良好であった。

【0142】比較例2は、本発明で規定したエポキシ基含有アクリル系共重合体を含まない組成であるため貯蔵弾性率が高く、応力を緩和できずに耐リフロックラック性、温度サイクルテストでの結果が悪い。比較例3は、本発明で規定したエポキシ基含有アクリル系共重合体を含まず、それ以外のゴム成分を含み25℃での貯蔵弾性率が低いが耐電食性に劣る結果を示した。

#### 【0143】

【発明の効果】請求項1記載のウェハ貼着用粘着シートは、ダイレクトダイボンディングを可能にし、かつ半導体パッケージに高い信頼性を付与するものである。請求項2記載のウェハ貼着用粘着シートは、請求項1の発明の効果を奏し、さらにエキスパンディング性及びピックアップ性に優れたものである。

【0144】請求項3記載のウェハ貼着用粘着シートは、請求項1の発明の効果を奏し、さらにそのダイ接着用接着剤層が接着性に優れたものである。請求項4記載のウェハ貼着用粘着シートは、請求項1の発明の効果を奏し、さらにそのダイ接着用接着剤層が応力緩和性に優れたものである。請求項5記載のウェハ貼着用粘着シートは、請求項1の発明の効果を奏し、さらにそのダイ接着用接着剤層が耐はんだリフロー性に優れたものである。

【0145】請求項6、7及び8記載のウェハ貼着用粘着シートは、請求項1の発明の効果を奏し、さらにそのダイ接着用接着剤層が耐電食性及び耐PCT性に優れたものである。請求項9記載の半導体装置は、低コストで

作製でき、さらに耐温度サイクル性及び耐PCT性に優れたものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る粘着シートの断面図である。

【図2】本発明に係る粘着シートの断面図である。

【図3】本発明に係る粘着シートにウェハを貼着した状態を示す。

【図4】本発明に係る粘着シートを半導体ウェハのダイシング工程に用いた場合の説明図である。

【図5】図4に示す工程の後、ウェハ貼着用粘着シートに、裏面から放射線を照射した状態を示す。

【図6】図5に示す工程の後、ウェハ貼着用粘着シートをエキスパンドした状態を示す。

【図7】図6に示す工程の後、チップをピックアップする工程を示す。

【図8】ピックアップされたチップとダイ接着用接着剤を示す。

【図9】チップをリードフレームにボンディングした状態を示す。

【図10】図5に示した放射線照射方法の一変形例を示す。

#### 【符号の説明】

1…粘着シート

2…基材

3…放射線硬化型粘着剤層

4…ダイ接着用接着剤層

5…剥離性シート

6…突き上げ針杆

7…吸引コレット

8…リードフレーム

9…放射線発生源

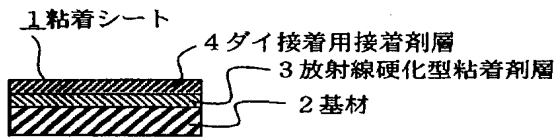
A…ウェハ

A1～A4…ウェハチップ

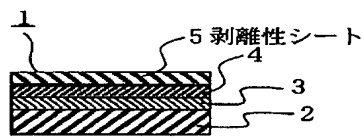
B…放射線



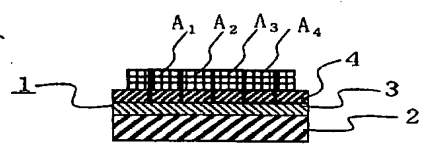
【図1】



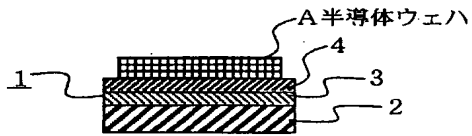
【図2】



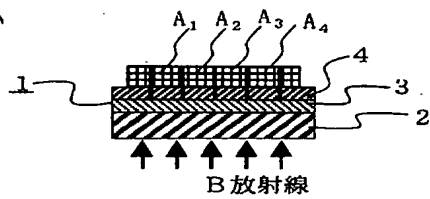
【図4】



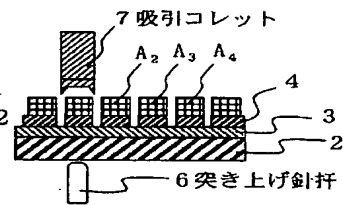
【図3】



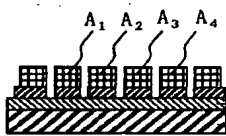
【図5】



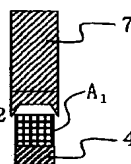
【図7】



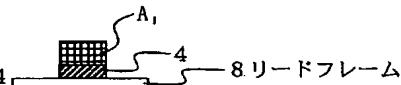
【図6】



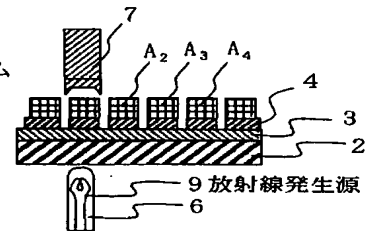
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 稲田 禎一  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(72)発明者 川上 広幸  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

F ターム(参考) 4J004 AA01 AA12 AA13 AB01 AB06  
CE01 EA05  
4J040 EB032 EC001 EC231 EE062  
JA09 JB02 JB07 JB09 KA16  
LA01 LA02